

(6)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-248380

(43)Date of publication of application : 12.09.2000

(51)Int.Cl. C23C 28/00
B05D 7/14
C25D 5/26
C25D 5/48

(21)Application number : 11-375602

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP
NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 28.12.1999

(72)Inventor : TAKAMATSU TOSHIKI
MIYAKE TAKESHI
TANIMURA KOJI
AKAGAWA TOSHINOBU
SHIMAKURA TOSHIKI
YAMAZOE KATSUYOSHI

(30)Priority

Priority number : 10377050

Priority date 29.12.1998

Priority country JP

(54) PRODUCTION OF NON-CHROMIUM TYPE TREATED GALVANIZED STEEL SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a non-chromium type treated galvanized steel sheet excellent in corrosion resistance without being incorporated with harmful hexavalent chromium.

SOLUTION: On the surface of a galvanized steel sheet or a galvanized steel sheet as a substrate, (a) a coating film contg. a water based resin and at least one kind among a thiocarbonyl group, a vanadic acid and a phosphoric acid compd. or (b) a coating film contg. a water based resin, a thiocarbonyl group-compd. and particulate silica is formed, and this coating film is dried and baked in such a manner that the arrival temp. is controlled to 50 to 250° C to form a non-chromium type rust preventive film. The coating film in the (a) may optionally be mixed with particulate silica.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-248380

(P2000-248380A)

(43) 公開日 平成12年9月12日 (2000. 9. 12)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード*(参考) | |
|--------------------------|-------|---------|-------------|---|
| C 2 3 C | 28/00 | C 2 3 C | 28/00 | A |
| B 0 5 D | 7/14 | B 0 5 D | 7/14 | A |
| C 2 5 D | 5/26 | C 2 5 D | 5/26 | C |
| | 5/48 | | 5/48 | |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

| | | | |
|--------------|----------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平11-375602 | (71) 出願人 | 000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号 |
| (22) 出願日 | 平成11年12月28日 (1999. 12. 28) | (71) 出願人 | 000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平10-377050 | (72) 発明者 | 高松 利明 千葉県君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式 会社君津製鐵所内 |
| (32) 優先日 | 平成10年12月29日 (1998. 12. 29) | (74) 代理人 | 100077517 弁理士 石田 敬 (外 3 名) |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非クロム型処理亜鉛系めっき鋼板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 有害な6価クロムを含有しないで耐食性に優れた非クロム型処理亜鉛系めっき鋼板の製造方法を提供する。

【解決手段】 亜鉛めっき鋼板又は亜鉛合金めっき鋼板を下地とし、その上に、(a) 水性樹脂と、チオカルボニル基含有化合物、バナジン酸化合物及びりん酸化合物のうちの少なくとも1種とを含む塗膜、又は(b) 水性樹脂、チオカルボニル基含有化合物及び微粒シリカを含む塗膜、を形成し、到達板温を50～250℃としてこの塗膜を乾燥及び焼き付けて非クロム型防錆皮膜を形成する。(a) の塗膜には、任意に微粒シリカを添加してもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛めっき鋼板又は亜鉛合金めっき鋼板を下地とし、その上に、(a)水性樹脂と、チオカルボニル基含有化合物、バナジウム酸化合物及びりん酸化合物のうちの少なくとも1種とを含む塗膜、又は(b)水性樹脂、チオカルボニル基含有化合物及び微粒シリカを含む塗膜、を形成し、次いで到達板温を50～250℃としてこの塗膜を乾燥及び焼き付けることにより非クロム型防錆皮膜を形成することを特徴とする非クロム型処理亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

【請求項2】 前記塗膜の乾燥及び焼き付けを40℃/sec以下の昇温速度で行う、請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記塗膜の乾燥及び焼き付けを直火炉、熱風炉、誘導加熱炉又は近赤外線炉あるいはそれらを組み合わせたもので行う、請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 前記塗膜の乾燥及び焼き付けを直火炉で行う、請求項3記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、家電用、建材用、自動車用等に用いられる、6価クロムを含有しないで耐食性に優れた非クロム型処理亜鉛系めっき鋼板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】亜鉛めっき鋼板あるいは亜鉛合金めっき鋼板は、海水等の塩分を含む雰囲気又は高温多湿の雰囲気では、表面に白錆が発生して外観を著しく損ねたり、素地鉄面に対する防錆力が低下したりする。

【0003】白錆の防止には、従来よりクロメート系の防錆処理剤が利用されており、例えば特開平3-131370号公報には、オレフィン- α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸共重合体樹脂ディスパーションに水分散性クロム化合物と水分散性シリカを含有させた樹脂系処理剤が記載されている。

【0004】このようなクロメート系処理剤による皮膜は、既知の処理剤の中で耐食性が最も良好なものとして認識されている。とは言え、クロメート処理による皮膜は有害元素であることが知られている6価クロムを含有しており、そのため6価クロムを含有しない無毒性又は低毒性の防錆亜鉛系めっき鋼板への要求が高まっている。

【0005】有害なクロムを含まないノンクロム防錆処理剤が、特開平8-239776号公報、特開平8-67834号公報に記載されており、これらでは防錆用成分として硫化物やイオウを用いている。しかし、イオウはもちろん硫化物の中には特有な臭気を放つものがあり、これらの処理剤の取扱いは必ずしも容易でなかった。

【0006】イオウ原子を含むが臭気性も毒性もないトリアジンチオール化合物を用いた処理剤も提案されてお

り、例えば特開昭53-31737号公報には、ジチオール-S-トリアジン誘導体を添加した水溶性防食塗料が開示されている。ところが、この水溶性防食塗料は、軟鋼、銅、真ちゅうなどの防食を目的としており、特に基材が銅や真ちゅうの場合により密着しやすいように調整されている。従って、亜鉛等の金属表面に対する防錆剤としては不十分である。

【0007】特開昭61-223062号公報には、チオカルボニル基含有化合物と、水に難溶又は不溶性の有機化合物を混合して得られる金属との反応性エマルジョンが記載されている。しかし、このエマルジョンも、銅、ニッケル、スズ、コバルト、アルミニウム等及びそれらの合金と反応するものであり、亜鉛等の金属表面に対する防錆剤としてはやはり不十分である。

【0008】本願の出願人らは、特願平9-2557号でもって、亜鉛系めっき鋼板の防錆にも有効なトリアジンチオール含有防錆コーティング剤を開示した。しかし、トリアジンチオールは高価な化合物であり、そのためもっと安価な防錆処理剤が利用できることは有益なことである。

【0009】クロムを含有せず、トリアジンチオールも使用しない、亜鉛又は亜鉛合金の表面処理方法として、特開昭54-71734号公報及び特開平3-226584号公報に記載されているものがある。特開昭54-71734号公報に記載の処理法は、ミオイノシトールの2～6個の結合りん酸エステル又はその塩類を0.5～100g/lと、チタン弗化物及びジルコニウム弗化物のうちの少なくとも一方を金属換算で0.5～30g/lと、チオ尿素又はその誘導体1～50g/lとを含有する水溶液で、亜鉛又は亜鉛合金を表面処理するものである。この方法は、亜鉛表面に保護層としての不動態皮膜を形成するためにチタン弗化物又はジルコニウム弗化物を必要としている。特開平3-226584号公報では、 Ni^{2+} と Co^{2+} の一方又は両方を0.02g/l以上と、アンモニア及び1級アミン基を有する化合物のうちの少なくとも1種とを含有しているpH5～10の水溶液である表面処理剤が使用されている。この処理剤は、塗装密着性及び塗装後の耐食性をコバルト又はニッケルの析出によって付与するため、 Ni^{2+} と Co^{2+} の一方又は両方を必要としている。これらの金属イオンを含有する処理剤は、廃水処理時の負荷が大きくなる等の不都合があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】このように、クロムを含まないこれまでの防錆剤は、耐食性の点でクロム含有防錆剤に及ばず、そのほかにも上述のように不都合な点があった。そこで、クロム含有防錆剤に取って代わり、しかも上述の不都合のない新しい防錆剤として、出願人らはこれまでに、(1)水性樹脂、チオカルボニル基含有化合物及びりん酸イオンを含み、且つ任意に微粒シリ

力を含む防錆コーティング剤（特願平１０－３６２６４号）、（２）水性樹脂、チオカルボニル基含有化合物及び微粒シリカを含有し、リン酸イオンを含まない防錆コーティング剤（特願平１０－３６２６５号）、（３）水性樹脂とバナジウム酸化合物とを含み、且つ任意に、チオカルボニル基含有化合物、リン酸イオン及び微粒シリカのうちの少なくとも１種を更に含む防錆コーティング（特願平１０－３６２６７号）を開発した。

【００１１】これらの新しい防錆コーティング剤は、クロムを含まず、且つ耐食性に優れているので、従来の有毒なクロメート系処理剤に代わって亜鉛めっき又は亜鉛合金めっき鋼板の防錆剤としての利用が期待される。

【００１２】一般に、防錆処理を施した亜鉛めっき又は亜鉛合金めっき鋼板は、下地である亜鉛めっき又は亜鉛合金めっき鋼板に防錆コーティング剤を塗布後、塗膜を乾燥、焼き付けて製造されている。そして、これまでにない上述の新しい防錆コーティング剤で処理した亜鉛系めっき鋼板において所期の優れた耐食性を得るためには、その製造に関わる条件を最適化する必要がある。

【００１３】そこで、本発明は、これらの新しい防錆コーティングを施した亜鉛めっき又は亜鉛合金めっき鋼板のための製造方法を提供することを目的とするものである。

【００１４】

【課題を解決するための手段】本発明の非クロム型処理亜鉛系めっき鋼板の製造方法は、亜鉛めっき鋼板又は亜鉛合金めっき鋼板を下地とし、その上に、（ａ）水性樹脂と、チオカルボニル基含有化合物、バナジウム酸化合物及びりん酸化合物のうちの少なくとも１種とを含む塗膜、又は（ｂ）水性樹脂、チオカルボニル基含有化合物及び微粒シリカを含む塗膜、を形成し、次いで到達板温を５０～２５０℃としてこの塗膜を乾燥及び焼き付けて非クロム型防錆皮膜を形成することを特徴とする。

【００１５】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法において下地として使用するのは、表面に亜鉛めっき又は亜鉛合金めっきを施した鋼板である。具体的には、亜鉛めっきあるいは、亜鉛と鉄、ニッケル、コバルト、クロム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、マンガン等の１種又は２種以上とからなる合金めっきを施した冷延鋼板又は熱延鋼板を指し、めっき方法は、特に限定されるものではなく、電気めっき法、溶融めっき法、真空めっき法等いずれでもよい。なお、ここでは、亜鉛めっきと亜鉛合金めっきを総称して「亜鉛系めっき」と称する。

【００１６】この鋼板には、防錆皮膜を形成する前に、例えば脱脂等の任意の表面処理を行ってもよい。

【００１７】下地の亜鉛系めっき鋼板の上に形成する塗膜は、（ａ）水性樹脂と、チオカルボニル基含有化合物、バナジウム酸化合物及びりん酸化合物のうちの少なくとも１種とを含む塗膜、又は（ｂ）水性樹脂、チオカ

ルボニル基含有化合物及び微粒シリカを含む塗膜である。これらのうち、（ａ）の塗膜は、（１）水中に、水性樹脂、チオカルボニル基含有化合物及びりん酸化合物を含むコーティング剤、（２）水中に、水性樹脂及びバナジウム酸化合物を含むコーティング剤、（３）水中に、水性樹脂、チオカルボニル基含有化合物、バナジウム酸化合物及びりん酸化合物を含むコーティング剤、又は（４）水中に、水性樹脂及びりん酸化合物を含むコーティング剤、から形成され、各コーティング剤は任意に微粒シリカを含むことができる。

【００１８】それぞれのコーティング剤における各成分の組成は、乾燥・焼き付け後に得られる防錆皮膜における組成が次のようになるようなものであるのが好ましい。

【００１９】水中に、水性樹脂、チオカルボニル基含有化合物及びりん酸化合物を含むコーティング剤（上記（１）のコーティング剤）を使用した場合、乾燥・焼き付け後に得られる皮膜は、固形分として、水性樹脂の硬化あるいは架橋により得られる有機樹脂１００重量部に対し、チオカルボニル基含有化合物０．１～５０重量部、及びりん酸化合物０．０１～２０重量部（ PO_4 として）（より好ましくは０．５～５重量部（ PO_4 として））を含む。

【００２０】水中に、水性樹脂及びバナジウム酸化合物を含むコーティング剤（上記（２）のコーティング剤）を使用した場合、乾燥・焼き付け後に得られる皮膜は、固形分として、水性樹脂の硬化あるいは架橋により得られる有機樹脂１００重量部に対し、バナジウム酸化合物０．１～２０重量部を含む。

【００２１】水中に、水性樹脂、チオカルボニル基含有化合物、バナジウム酸化合物及びりん酸化合物を含むコーティング剤（上記（３）のコーティング剤）を使用した場合、乾燥・焼き付け後に得られる皮膜は、固形分として、水性樹脂の硬化あるいは架橋により得られる有機樹脂１００重量部に対し、チオカルボニル基含有化合物０．１～５０重量部、バナジウム酸化合物０．１～２０重量部及びりん酸化合物０．０１～２０重量部（ PO_4 として）（より好ましくは０．５～５重量部（ PO_4 として））を含む。

【００２２】水中に、水性樹脂及びりん酸化合物を含むコーティング剤（上記（４）のコーティング剤）を使用した場合、乾燥・焼き付け後に得られる皮膜は、固形分として、水性樹脂の硬化あるいは架橋により得られる有機樹脂１００重量部に対し、りん酸化合物０．０１～２０重量部（ PO_4 として）（より好ましくは０．５～５重量部（ PO_4 として））を含む。

【００２３】以上の皮膜が任意成分として微粒シリカを含む場合、その含有量は、固形分としての有機樹脂１００重量部当たり１～５００重量部、好ましくは１０～１００重量部でよい。

【0024】水性樹脂、チオカルボニル基含有化合物及び微粒シリカを含む塗膜（上記（b）の塗膜）の場合、それは、水性樹脂の硬化あるいは乾燥により得られる有機樹脂100重量部に対し、チオカルボニル基含有化合物を0.1～50重量部、そして微粒シリカを1～500重量部、好ましくは10～100重量部含む。

【0025】このように、防錆皮膜は有機樹脂をベースとしており、この有機樹脂は、水中に水性樹脂と防錆皮膜の他の成分とを含む組成物を下地のめっき鋼板に塗布後に乾燥・焼き付けることにより、水性樹脂が硬化あるいは架橋して得られるものである。ここでの水性樹脂とは、水溶性樹脂のほか、本来不溶性でありながらエマルジョンやサスペンションのように不溶性樹脂が水中に微分散された状態になり得るもの（水分散性樹脂）を含めていう。

【0026】本発明において水性樹脂として使用できる樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂、アクリ

ルオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、アルキド系樹脂、フェノール系樹脂、その他の加熱硬化型の樹脂などを例示でき、架橋可能な樹脂であることがより好ましい。特に好ましい樹脂は、アクリルオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、及び両者の混合樹脂である。水性樹脂は2種類以上を混合して、あるいは共重合して、使用してもよい。

【0027】本発明におけるチオカルボニル基含有化合物とは、下式で表されるチオカルボニル基

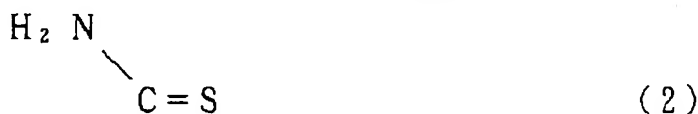
【0028】

【化1】



【0029】を有する化合物をいう。代表的には、

【化2】



【0030】で表されるチオ尿素及びその誘導体、例えば、メチルチオ尿素、ジメチルチオ尿素、エチルチオ尿素、ジエチルチオ尿素、ジフェニルチオ尿素、チオペンタール、チオカルバジド、チオカルバゾン類、チオシアヌル酸類、チオヒダントイン、2-チオウラミル、3-チオウラゾールなどや、下式

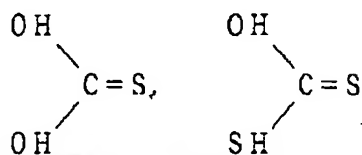
【0031】

【化3】



【0032】で表されるチオアミド化合物（式中のRは、例えばH、CH₃、C₂H₅、C₆H₅、C₆H₅、C₅H₃SOなどを表す）、例えば、チオホルムアミド、チオアセトアミド、チオプロピオンアミド、チオベンズアミド、チオカルボスチリル、チオサッカリンなどや、下式

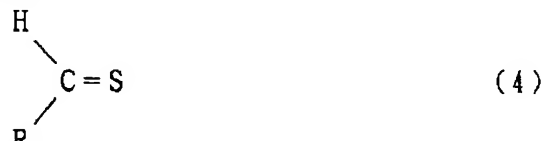
【0033】



【0038】で表されるチオ炭酸類や、その他の式（1）の構造を有する化合物、例えば、チオクマゾン、チオクモチアゾン、チオニンプルーJ、チオピロン、チオピリン、チオベンゾフェノンなど、が例示される。

【0039】バナジウム酸化合物としては、例えば、バ

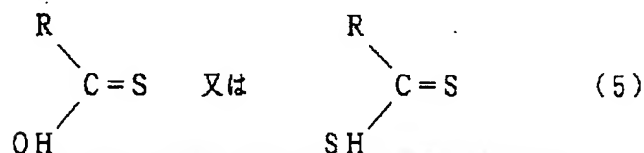
【化4】



【0034】で表されるチオアルデヒド化合物（式中のRは、例えばH、CH₃などを表す）、例えば、チオホルムアルデヒド、チオアセトアルデヒドなどや、下式

【0035】

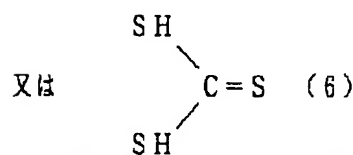
【化5】



【0036】で表されるカルボチオ酸類（式中のRは、例えばCH₃、C₆H₅などを表す）、例えば、チオ酢酸、チオ安息香酸、ジチオ酢酸などや、下式

【0037】

【化6】



ナジウム酸アンモニウム、バナジウム酸ナトリウム、バナジウム酸カリウムなどを用いることができる。

【0040】りん酸化合物としては、りん酸イオンを含む化合物であればよいが、例えば、りん酸アンモニウム、りん酸ナトリウム、りん酸カリウムなどを使用する

ことができる。

【0041】本発明において使用する微粒シリカとは、微細な粒径をもつために水中に分散させた場合に安定に水分分散状態を維持でき、半永久的に沈降が認められないような特性を有するシリカを総称しているものである。上記微粒シリカとしては、ナトリウムなどの不純物が少なく、弱アルカリ系のものであれば、特に限定されない。例えば、「スノーテックスN」（日産化学工業社製）、「アデライトAT-20N」（旭電化工業社製）などの市販のシリカゾル、または市販のアエロジル粉末シリカなどを用いることができる。また、シリカの粒径は小さいほど耐食性はよくなる。

【0042】本発明における防錆皮膜は、上記の成分以外の成分を含むこともできる。例えば、顔料、界面活性剤などを挙げることができる。また、有機樹脂とシリカ粒子、顔料との親和性を向上させ、更に有機樹脂と下地亜鉛系めっき鋼板との密着性などを向上させるためにシランカップリング剤もしくはその加水分解縮合物又はそれらの両方を配合してもよい。ここでの「シランカップリング剤の加水分解縮合物」とは、シランカップリング剤を原料とし、加水分解重合させたシランカップリング剤のオリゴマーのことをいう。

【0043】顔料としては、例えば、酸化チタン（ TiO_2 ）、酸化亜鉛（ ZnO ）、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）、炭化カルシウム（ CaCO_3 ）、硫酸バリウム（ BaSO_4 ）、アルミナ（ Al_2O_3 ）、カオリンクレー、カーボンブラック、酸化鉄（ Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 ）などの無機顔料や、有機顔料などの各種着色顔料などを用いることができる。

【0044】本発明で使用する上記のシランカップリング剤としては特に制限はないが、好ましいものとしては、例えば以下のものを挙げることができる：ビニルメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-（1, 3-ジメチルブチリデン）-3-（トリエトキシシリル）-1-プロパンアミン、N, N'-ビス〔3-（トリメトキシシリル）プロピル〕エチレンジアミン、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリ

エトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、N-〔2-（ビニルベンジルアミノ）エチル〕-3-アミノプロピルトリメトキシシラン。

【0045】特に好ましいシランカップリング剤は、ビニルトリメトキシシラン、ビニルエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N-（1, 3-ジメチルブチリデン）-3-（トリエトキシシリル）-1-プロパンアミン、N, N'-ビス〔3-（トリメトキシシリル）プロピル〕エチレンジアミンである。これらシランカップリング剤は1種類を単独で使用してもよいし、または2種類以上を併用してもよい。

【0046】本発明では、上記シラン化合物は、水性樹脂および水を主成分とする組成物1リットル中に、0.02~20g、好ましくは0.1~2.5gの濃度で使用する。シラン化合物の添加量が0.02g未満になると添加効果の低下が認められ、耐食性、上塗り塗装密着性向上効果が不足し、20gを越えると貯蔵安定性が低下し、好ましくない。

【0047】水性樹脂をベースとするコーティング剤から塗膜を形成するためには、まず、水中に所定の成分を含むコーティング剤組成物を亜鉛系めっき鋼板に塗布する。防錆コーティング剤の塗布方法は、特に限定されず、一般に使用されるエアナイフ、カーテンコート、ロールコート、エアースプレー、エアレススプレー、浸漬などが採用できる。

【0048】塗膜形成用のコーティング剤組成物は、任意の濃度で調製することができる。一般には、固形分（水以外の成分）を1~80重量部、水を99~20重量部含有するコーティング組成物が、塗布とその後の加熱・乾燥の観点から好ましい。

【0049】次に、こうして形成した塗膜を、直火炉、熱風炉、誘導加熱炉、近赤外線炉などの公知の加熱炉、あるいはこれらを組み合わせたものを用いて加熱することにより、乾燥及び焼き付けする。塗膜を加熱することにより、塗膜から水分が除去されるとともに、水性樹脂が硬化性樹脂の場合はそれが硬化し、架橋性樹脂の場合は架橋して、防錆皮膜の有機樹脂を形成する。使用する水性樹脂の種類によっては、紫外線や電子線などのエネルギー線による硬化あるいは架橋を併用してもよい。

【0050】塗膜の乾燥・焼き付けを直火炉で行った場合には、得られた製品の非クロム型処理亜鉛系めっき鋼板の耐食性、耐溶剤性が、同一の防錆コーティング剤を使用し他の加熱方法を採用した場合に比べて向上することが確かめられた。従って、製品鋼板についてより良好な耐食性、耐溶剤性を求められる用途については、直火炉で乾燥・焼き付けを行うのが有利である。

【0051】コーティング剤塗膜の乾燥・焼き付けにより防錆皮膜を形成する際には、下地の亜鉛系めっき鋼板の到達温度（最終加熱温度）を50～250℃とする必要がある。50℃未満では、塗料中の水分蒸発が十分に行われないことに加え、樹脂の硬化及び架橋の状態が不十分であり、製品として有すべき特性、特に皮膜密着性及び耐食性において、劣ってしまう。一方、250℃を超えると、有機樹脂の熱分解などが生じるので、SST性、耐水性に代表される耐食性が低下するばかりでなく、樹脂自体が変色して外観を損ねる場合がある。到達温度としては、70～200℃がより好ましい。

【0052】また、防錆皮膜を形成するための乾燥・焼き付けのための昇温速度は、40℃/sec以下が好適である。40℃/secより速く昇温すると塗膜表面のみが乾燥してしまう現象が発生し、ワキ・ブロッキングと呼ばれる塗装皮膜欠陥を生じさせてしまう場合がある。一方、40℃/sec以下であれば、昇温速度は製品性能に影響を及ぼすことなく、良好な製品が製造できるが、あまり昇温速度を遅くすると、一般的な連続製造ラインでは、その分乾燥炉の長さが長くなり、設備的に好ましくなく、あるいは製造速度を遅くすることは生産性を落すことになり、やはり好ましくない。従って、実作業上は、5℃/sec以上が好ましい。

【0053】防錆皮膜の乾燥膜厚は、0.2μm以上とするのが好適である。0.2μm未満では、防錆力（耐食性）が不足する。一方膜厚が5μmより厚くなると、防錆力（耐食性）にそれ以上の向上がそれほど認められなくなり、不経済である。そこで、膜厚は5μmを上限とするのが適当である。防錆皮膜のより好ましい乾燥膜厚は、0.5～3μmである。

【0054】本発明の方法により製造する非クロム型処理亜鉛系メッキ鋼板は、上述の防錆皮膜のほかに、例えば下地鋼板への防錆皮膜の密着性を高めるため亜鉛系めっき鋼板と防錆皮膜との間に配置される下地処理層、あるいは防錆被覆の上のトップコート層等を、任意に含むことができる。これらの下地処理層やトップコート層は、周知の材料と形成方法を利用して形成することができる。

【0055】

【実施例】次に、実施例により本発明を更に説明する。

【0056】0.8mm厚×1200mm幅の冷延鋼板をめっき原板として用い、電気めっきは、焼鈍ラインにて焼鈍後、電気めっきラインにて脱脂・酸洗を行った後、めっき付着量（合金めっきの場合はその総量）を片面20g/m²に調整し、熔融めっきは、熔融めっきラインにて焼鈍後、めっき付着量を片面50g/m²に調整して、めっき鋼板を作製し、本発明の実施例の母材として使用した。どちらの母材も、めっき処理後の化学処理等の後処理は実施しなかった。

【0057】電気めっき及び熔融めっき後の製品表面に、下記の塗料をロールコーターにて乾燥後膜厚が0.5～5.0μm（評価中心1.0μm）となるよう塗布し、その後各種焼付け炉にて乾燥焼付けを行い、冷却後に性能評価を行った。使用した塗料は、純水にポリオレフィン系樹脂（「ハイテックS-7024」、東邦化学社製）を樹脂固形分濃度が20重量%になるように添加し、更にチオ尿素を5.0g/l、リン酸アンモニウムをリン酸イオン濃度が1.25g/lになるように溶かし、更に、シランカップリング剤として3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを0.2g/l添加した。最後に水分散性シリカ（「スノーテックスN」、日産化学工業社製）を300g/l添加した後、ディスペーにて30分攪拌分散させpH8.0となるように調整したものであった。

【0058】焼付け炉の種類としては、直火炉、熱風炉、誘導加熱炉、近赤外炉を用いた。それぞれの乾燥条件は、表1の通りとなっており、ラインスピードを変え在炉時間を変化させることにより到達焼付け板温度を40～300℃の範囲にて変化させ、誘導加熱炉においては電流値、その他の炉においては雰囲気温度を変化させることにより5～50℃/secの範囲にて昇温速度を変化させた。冷却は、炉直後の水スプレー冷却装置にて常温まで冷却した。

【0059】性能評価は、皮膜密着性、耐食性、導電性、耐溶剤性を、表2の方法にて実施した。性能評価結果は表3～5に示す通りとなった。

【0060】

【表1】

表1

| 焼付け炉形式 | 直火炉 | 熱風炉 | 誘導加熱炉 | 近赤外炉 |
|--------|------|-----------------------|-------|------|
| 雰囲気温度 | 900℃ | 500℃ | 常温 | 600℃ |
| 風量 | 無風 | 2 m ³ /sec | 無風 | 無風 |

【0061】

【表2】

表2

| 調査項目 | 調査方法 |
|-------|-----------------------------------|
| 皮膜密着性 | エリクセン8mm押し出し後テープ剥離による評点付け |
| 耐食性 | SST(5%食塩水35℃にて噴霧、平板・エリクセン7mm押し出し) |
| 導電性 | 層間抵抗(JIS-C2550) |
| 耐溶剤性 | ラビング試験(エタノール、製品表面で往復10回による評点付け) |

【0062】

【表3】

表3

| 例 | めっき方法 | めっき種 | 焼付方式 | 到達温度(℃) | 昇温速度(℃/s) | 皮膜密着性 | 耐食性 | 導電性 | 耐溶剤性 | 外観 |
|-------|-------|----------|-------|---------|-----------|-------|-----|-----|------|----|
| 実施例1 | 電気めっき | Zn | 直火炉 | 50 | 30 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 良好 |
| 実施例2 | 電気めっき | Zn | 直火炉 | 150 | 5 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 良好 |
| 実施例3 | 電気めっき | Zn | 直火炉 | 150 | 30 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 良好 |
| 実施例4 | 電気めっき | Zn | 直火炉 | 150 | 40 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 良好 |
| 実施例5 | 電気めっき | Zn | 直火炉 | 250 | 30 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 良好 |
| 実施例6 | 電気めっき | Zn | 熱風炉 | 50 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例7 | 電気めっき | Zn | 熱風炉 | 150 | 5 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例8 | 電気めっき | Zn | 熱風炉 | 150 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例9 | 電気めっき | Zn | 熱風炉 | 150 | 40 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例10 | 電気めっき | Zn | 熱風炉 | 250 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例11 | 電気めっき | Zn | 誘導加熱炉 | 50 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例12 | 電気めっき | Zn | 誘導加熱炉 | 150 | 5 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例13 | 電気めっき | Zn | 誘導加熱炉 | 150 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例14 | 電気めっき | Zn | 誘導加熱炉 | 150 | 40 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例15 | 電気めっき | Zn | 誘導加熱炉 | 250 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例16 | 電気めっき | Zn | 近赤外炉 | 50 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例17 | 電気めっき | Zn | 近赤外炉 | 150 | 5 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例18 | 電気めっき | Zn | 近赤外炉 | 150 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例19 | 電気めっき | Zn | 近赤外炉 | 150 | 40 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例20 | 電気めっき | Zn | 近赤外炉 | 250 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例21 | 電気めっき | Zn-11%Ni | 直火炉 | 50 | 30 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 良好 |
| 実施例22 | 電気めっき | Zn-11%Ni | 直火炉 | 150 | 30 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 良好 |
| 実施例23 | 電気めっき | Zn-11%Ni | 直火炉 | 250 | 30 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 良好 |
| 実施例24 | 電気めっき | Zn-11%Ni | 熱風炉 | 50 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例25 | 電気めっき | Zn-12%Ni | 熱風炉 | 150 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例26 | 電気めっき | Zn-11%Ni | 熱風炉 | 250 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例27 | 電気めっき | Zn-11%Ni | 誘導加熱炉 | 50 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例28 | 電気めっき | Zn-11%Ni | 誘導加熱炉 | 150 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例29 | 電気めっき | Zn-11%Ni | 誘導加熱炉 | 250 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |

◎：非常に良好で製品として十分な性能である、○：良好で製品として使用できる、
△：劣位で製品として使用できない、×：劣悪で製品として使用できない。

【0063】

【表4】

【0064】

表4

| 例 | めっき方法 | めっき種 | 焼付方式 | 到達温度 (°C) | 昇温速度 (°C/s) | 皮膜密着性 | 耐食性 | 導電性 | 耐溶剤性 | 外觀 |
|-------|-------|----------|-------|--------------|----------------|-------|-----|-----|------|----|
| 実施例30 | 溶融めっき | Zn | 直火炉 | 50 | 30 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 良好 |
| 実施例31 | 溶融めっき | Zn | 直火炉 | 150 | 30 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 良好 |
| 実施例32 | 溶融めっき | Zn | 直火炉 | 250 | 30 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 良好 |
| 実施例33 | 溶融めっき | Zn | 熱風炉 | 50 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例34 | 溶融めっき | Zn | 熱風炉 | 150 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例35 | 溶融めっき | Zn | 熱風炉 | 250 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例36 | 溶融めっき | Zn | 誘導加熱炉 | 50 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例37 | 溶融めっき | Zn | 誘導加熱炉 | 150 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例38 | 溶融めっき | Zn | 誘導加熱炉 | 250 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例39 | 溶融めっき | Zn | 近赤外炉 | 50 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例40 | 溶融めっき | Zn | 近赤外炉 | 150 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例41 | 溶融めっき | Zn | 近赤外炉 | 250 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例42 | 溶融めっき | Zn-11%Fe | 直火炉 | 50 | 30 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 良好 |
| 実施例43 | 溶融めっき | Zn-11%Fe | 直火炉 | 150 | 30 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 良好 |
| 実施例44 | 溶融めっき | Zn-11%Fe | 直火炉 | 250 | 30 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 良好 |
| 実施例45 | 溶融めっき | Zn-11%Fe | 熱風炉 | 50 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例46 | 溶融めっき | Zn-11%Fe | 熱風炉 | 150 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例47 | 溶融めっき | Zn-11%Fe | 熱風炉 | 250 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例48 | 溶融めっき | Zn-11%Fe | 誘導加熱炉 | 50 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例49 | 溶融めっき | Zn-11%Fe | 誘導加熱炉 | 150 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |
| 実施例50 | 溶融めっき | Zn-11%Fe | 誘導加熱炉 | 250 | 30 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | 良好 |

◎：非常に良好で製品として十分な性能である、○：良好で製品として使用できる、
△：劣位で製品として使用できない、×：劣悪で製品として使用できない。

【例5】

表5

| 例 | めっき方法 | めっき種 | 焼付方式 | 到達温度(°C) | 昇温速度(°C/s) | 皮膜密着性 | 耐食性 | 導電性 | 耐溶剤性 | 外観 |
|-------|-------|------|-------|----------|------------|-------|-----|-----|------|---------------|
| 比較例1 | 電気めっき | Zn | 直火炉 | 40 | 30 | × | × | △ | △ | 良好 |
| 比較例2 | 電気めっき | Zn | 直火炉 | 200 | 50 | ◎ | △ | ◎ | ◎ | ワキ・ブロッキング程度悪い |
| 比較例3 | 電気めっき | Zn | 直火炉 | 300 | 30 | ○ | × | ◎ | ◎ | 変色程度悪い |
| 比較例4 | 電気めっき | Zn | 熱風炉 | 40 | 30 | × | × | △ | △ | 良好 |
| 比較例5 | 電気めっき | Zn | 熱風炉 | 200 | 50 | ◎ | △ | ○ | ○ | ワキ・ブロッキング程度悪い |
| 比較例6 | 電気めっき | Zn | 熱風炉 | 300 | 30 | ○ | × | ○ | ○ | 変色程度悪い |
| 比較例7 | 電気めっき | Zn | 誘導加熱炉 | 40 | 30 | × | × | △ | △ | 良好 |
| 比較例8 | 電気めっき | Zn | 誘導加熱炉 | 200 | 50 | ◎ | △ | ○ | ○ | ワキ・ブロッキング若干あり |
| 比較例9 | 電気めっき | Zn | 誘導加熱炉 | 300 | 30 | ○ | × | ○ | ○ | 変色若干あり |
| 比較例10 | 電気めっき | Zn | 近赤外炉 | 40 | 30 | × | × | △ | △ | 良好 |
| 比較例11 | 電気めっき | Zn | 近赤外炉 | 200 | 50 | ◎ | △ | ○ | ○ | ワキ・ブロッキング若干あり |
| 比較例12 | 電気めっき | Zn | 近赤外炉 | 300 | 30 | ○ | × | ○ | ○ | 変色若干あり |
| 比較例13 | 熔融めっき | Zn | 直火炉 | 40 | 30 | × | × | △ | △ | 良好 |
| 比較例14 | 熔融めっき | Zn | 熱風炉 | 40 | 30 | × | × | △ | △ | 良好 |
| 比較例15 | 熔融めっき | Zn | 誘導加熱炉 | 40 | 30 | × | × | △ | △ | 良好 |
| 比較例16 | 熔融めっき | Zn | 近赤外炉 | 40 | 30 | × | × | △ | △ | 良好 |

◎：非常に良好で製品として十分な性能である、○：良好で製品として使用できる、△：劣位で製品として使用できない、×：劣悪で製品として使用できない。

【0065】電気Znめっきの場合、実施例1～20に示される通り、皮膜密着性、導電性は、焼付け後の到達温度が50～250°Cの範囲である場合、その焼付け炉形式によらず良好な性能を示す。また耐食性及び耐溶剤性においても焼付け炉形式によらず良好な性能を示しており、特に直火炉において、他の焼付け炉形式に比べ良好な結果となることが分かった。これは、直火炉の場合、他の乾燥焼付け炉形式に比べて塗膜表層が高温にさらされる為、最表層での成膜反応が十分に行われ、皮膜が緻密になった結果と考えられる。また、焼付け時の昇温速度は5～40°C/secの範囲にて良好な製品性能が得られた。

【0066】それに対し、比較例1～9に示す通り、到達温度が低い場合は、外観は良好なものの皮膜形成が十分に行われておらず、皮膜密着性、耐食性において劣悪なものとなった。また到達温度が高すぎる場合は、樹脂に変色が見られ、この傾向は雰囲気温度の高い直火炉、熱風炉、近赤外炉の場合にて顕著であり、樹脂が変質したことに起因して耐食性が悪化してしまっている。更に、50°C/secの昇温速度においては、表面塗装欠陥が発生するとともに、それに起因して耐食性が悪化し、この傾向も雰囲気温度の高い炉に顕著に現れた。

【0067】次に電気Zn-Ni合金めっき、熔融Znめっき及び熔融Zn-Fe合金めっき（実施例21～5

0)においても同様の評価を実施したが、めっき素地に
関わらず、本発明によれば同様の製品性能を有すること
が確認された。

【0068】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、
有害な6価クロムを含まずに耐食性に優れた非クロム型
処理亜鉛系めっき鋼板の製造が可能となり、その利用の
促進に大きく貢献することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 三宅 豪
千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式
会社君津製鐵所内

(72)発明者 谷村 宏治
千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式
会社君津製鐵所内

(72)発明者 赤川 敏伸
千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式
会社君津製鐵所内

(72)発明者 島倉 俊明
東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本
ペイント株式会社内

(72)発明者 山添 勝芳
東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本
ペイント株式会社内